

Production of polymethylenamine, e.g. cationic fixative, dehydrating agent, flocculant or retention aid for paper industry, involves free radical polymerization of imidazol(in)e or 1,3,2-diazasilacyclo-pent(adi)ene and optional hydrolysis

Patent number: DE10305807
Publication date: 2004-08-26
Inventor: DYLLICK-BREZINGER RAINER (DE); BRAIG VOLKER (DE); HANCIUC CORNELIU (RO); KLAPPER MARKUS (DE); MUELLEN KLAUS (DE)
Applicant: BASF AG (DE); MAX PLANCK GES E V (DE)
Classification:
- **international:** **C08F8/12; C08F34/00; C08F8/00; C08F34/00;** (IPC1-7): C08F134/00; C08F8/12
- **europaean:** C08F8/12; C08F34/00
Application number: DE20031005807 20030212
Priority number(s): DE20031005807 20030212

Report a data error here

Abstract of DE10305807

Production of polymethylenamine (I) uses an educt comprising an optionally substituted imidazol(in)e or 1,3,2-diazasilacyclo-pentene or -pentadiene compound (II); and involves free radical polymerization of (II), using a free radical initiator with a half life of 5-30 minutes at the selected reaction temperature and hydrolysis of the resultant polymer if necessary. Production of polymethylenamine (I) uses an educt comprising an optionally substituted imidazol(in)e or 1,3,2-diazasilacyclo-pentene or -pentadiene compound of formula (II); and involves free radical polymerization of (II), using a free radical initiator with a half life of 5-30 minutes at the selected reaction temperature and hydrolysis of the resultant polymer if necessary: Q = C or Si, with the broken line indicating an optional double bond; R1, R2 = H, R, formyl; (un)saturated, linear or branched, optionally aryl-substituted aliphatic 1-40 C acyl, R', R5OCO(O), -C(O)NR6R7 or -C(O)XR8; R = (un)saturated, linear or branched, optionally aryl-substituted 1-40 C alkyl or optionally alkyl-substituted 5-6 C aryl; R' = optionally alkyl-substituted aromatic 5-6 C acyl; R5 = R; R6, R7 = H, R or R'; X = O or S; R8 = H or R; R3, R4 = H, R, OR or OH or together =O or =S. An Independent claim is also included for process for hydrolysis of poly(1,3-diacyl-4-imidazolidin-2-(thi)one using strong alkali(ne earth) metal base in combination of compounds or ions that break hydrogen bridges, preferably lithium (Li+), magnesium (Mg2+), urea, substituted urea or urea derivatives.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 05 807 A1** 2004.08.26

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 05 807.9**

(22) Anmeldetag: **12.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **26.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08F 134/00**
C08F 8/12

(71) Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE;
Max-Planck-Gesellschaft e.V., 80539 München, DE

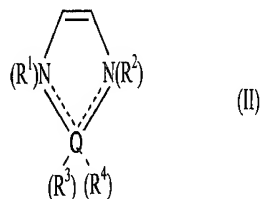
(74) Vertreter:
Patentanwälte Isenbruck Bösl Hörschler
Wichmann Huhn, 81675 München

(72) Erfinder:
Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr., 67346 Speyer, DE;
Braig, Volker, Dr., 68526 Ladenburg, DE; Hanciuc,
Corneliu, Dr., Iasi, RO; Klapper, Markus, Dr., 55128
Mainz, DE; Müllen, Klaus, Prof. Dr., 50939 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Polymethylenamine und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polymethylenamin, in dem als Edukt eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird,



in der bedeuten:

Q ist C oder Si;

die gestrichelte Linie ist eine Doppelbindung, die optionsweise vorhanden sein kann, R¹ und R² sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sein können, gleich oder verschieden und ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen; Formylgruppen, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten aliphatischen C₁-C₄₀-Acylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten aromatischen C₅- und C₆-Acylgruppen; Gruppen des Typs R⁵OC(O)-, in dem R⁵ eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder gegebenenfalls arylsubstituierte C₁-C₄₀-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls alkylsubstituierte C₅- oder C₆-Arylgruppe ist; Gruppen des Typs -C(O)NR⁶R⁷, in dem R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen und gegebenenfalls ...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Polymethylenamine sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Polymethylenamine können Homo- oder Copolymere sein.

[0002] Kationische Polymere mit hohen Ladungsdichten werden vor allem in der Papierindustrie verwendet. Sie dienen häufig als Fixier-, Entwässerungs-, Flockungs- und/oder Retentionsmittel und werden der Papiermasse vor bzw. bei dessen Herstellung zugegeben. Als Retentionsmittel bewirken sie eine Verminderung des Mitreißens der die Papiermasse formenden Faser- und Füllstoffe (Retention) beim Trennen der Feststoffe vom Wasser. Es wird also durch diese Retentionsmittel die Ausbeute der fest/flüssig-Trennung verbessert. Zur Herstellung von Papier werden grundsätzlich als Rohstoffkomponenten Holzschliff, thermomechanischer Stoff, chemo-thermomechanischer Stoff, Druckschliff sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff in kurz- und langfasriger Form, gegebenenfalls auch Zellstoffe und Holzstoff sowie immer häufiger auch Altpapier eingesetzt. Als Füllstoffe eignen sich beispielsweise Clay, Kaolin, gefällte und natürliche, gemahlene Kreide, Talkum, Titandioxid, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid und Satinweiß sowie Mischungen der genannten Füllstoffe.

[0003] Übliche kationische Polymere, die als Retentions- bzw. Fixiermittel eingesetzt werden, sind beispielsweise kationisches Polyacrylamid (cPAM) Polyethylenimin (PEI), Poly-Diallyldimethylammoniumchlorid (Poly-DADMAC) und Polyvinylamin (PVAm). Die theoretische Ladungsdichte von PEI und PVAm (vollständige Protonierung) liegt bei 23,2 meq/g.

[0004] Vinylamineinheiten enthaltende Polymere sind bekannt, vgl. US-A-4,421,602, US-A-5,334,287, EP-A-0 216 387, US-A-5,981,689, WO-A-00/63295 und US-A-6,121,409. Sie werden durch Hydrolyse von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamideinheiten enthaltenden Polymeren hergestellt. Diese Polymere sind z. B. erhältlich durch Polymerisieren von N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid und N-Vinylpropionamid. Die genannten Monomeren können entweder allein oder zusammen mit anderen Monomeren polymerisiert werden.

[0005] Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, kommen Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Vinylether wie C₁- bis C₆-Alkylvinylether und Ester, Amide und Nitrile von ethylenisch ungesättigten C₃- bis C₆-Carbonsäuren in Betracht.

[0006] Weitere geeignete Carbonsäureester ungesättigter Carbonsäuren leiten sich von Glykolen oder Polyalkylenglykolen ab, bei denen jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, weiterhin geeignet sind Acrylsäuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10.000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quaternierter Form eingesetzt werden. Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen sowie basische (Meth)acrylamide.

[0007] Weiterhin sind als Comonomere geeignet Dimethylaminoalkyl(meth)acrylat CH₃Cl, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole.

[0008] Weiter geeignet sind Polyethylenimine, die beispielsweise durch Polymerisation von Ethylenimin in wässriger Lösung in Gegenwart von säureabspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren als Katalysator herstellbar sind. Polyethylenimine haben Molmassen bis zu 50.000, nach weiteren Vernetzungsmassnahmen können Molmassen bis zu 2 Millionen, vorzugsweise von 200 bis 1.000.000, erreicht werden. Besonders bevorzugt werden Polyethylenimine mit Molmassen von > 1.000.000, die durch Ultrafiltration erhältlich sind, eingesetzt. Die Polyethylenimine können gegebenenfalls modifiziert werden, z. B. alkoxyliert, alkyliert oder amidiert werden. Sie können außerdem einer Michaeladdition oder einer Streckersynthese unterworfen werden.

[0009] Außerdem kommen mit Ethylenimin gefropfte Polyamidoamine in Betracht, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen und anschließendem Aufpropfen von Ethylenimin erhältlich sind. Höhere Molmassen erzielt man durch weitere Vernetzungen. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, dass man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten.

[0010] Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Diese Polyamidoamine werden mit Ethylenimin gefropft.

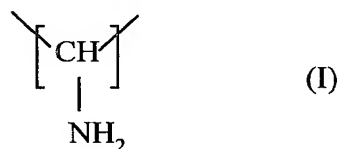
[0011] Außerdem eignen sich wasserlösliche vernetzte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethylenimin mit Vernetzern wie Epichlorhydrin oder Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 100 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten erhältlich sind und noch über freie primäre und/oder sekundäre

Aminogruppen verfügen. Auch amidische Polyethylenimine sind geeignet, die beispielsweise durch Amidierung von Polyethylenimininen mit C₁- bis C₂₂-Monocarbonsäuren erhältlich sind. Weitere geeignete kationische Polymere sind alkylierte Polyethylenimine und alkoxylierte Polyethylenimine. Bei der Alkoxylierung verwendet man z. B. pro NH-Einheit im Polyethylenimin 1 bis 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten.

[0012] Mit den genannten Polymeren lässt sich bei der Papierherstellung eine hohe Retention der Feststoffe erzielen. Es ist jedoch einsichtig, dass es im Prinzip erwünscht ist, das Retentionsverhalten so weit zu verbessern, dass von der Papiermasse nur noch minimale Mengen oder – im Idealfall – nichts mehr durch das ablaufende Wasser mitgerissen werden. Aus diesem Grund wird laufend versucht, die bekannten, als Retentionsmittel eingesetzten kationischen Polymere zu verbessern.

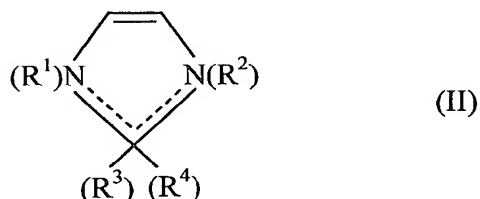
[0013] Es ist bekannt, dass die Ladungsdichte eines bestimmten Polymers dessen Retentionseigenschaften beeinflusst. Allgemein gilt, dass das Retentionsverhalten eines Polymers für bestimmte Papierstoffe optimiert werden kann. Insbesondere sind Fixiermittel mit höchster Ladungsdichte bevorzugt. Aus diesem Grund zielt die Entwicklung darauf ab, kationische Polymere mit hoher Ladungsdichte zu entwickeln.

[0014] Aus theoretischen Überlegungen ist bekannt, dass Polymethylenamin (PMAM) eine Ladungsdichte aufweisen sollte, die über denen der bisher erhältlichen kationischen Polymere liegt. PMAM, das aus wiederkehrenden Einheiten der Formel I



besteht, ist bis jetzt ausschliesslich in der Deutschen Patentanmeldung 102 33 933 der Anmelderin vom 25.07.2002 beschrieben.

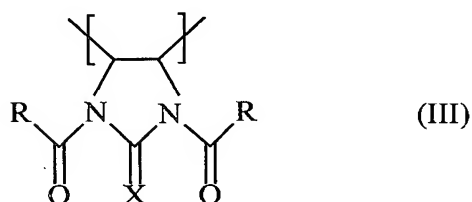
[0015] In der genannten Patentanmeldung wird auch ein Verfahren zur Herstellung von PMAM offenbart. In allen diesen Verfahren wird als Edukt für die Synthese von PMAM von einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) ausgegangen.



[0016] In der allgemeinen Formel (II) bedeutet die gestrichelte Linie eine Doppelbindung, die optionsweise vorhanden sein kann, R¹ und R² sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sein können und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen; Formylgruppen und gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten aliphatischen C₁-C₄₀-Acylgruppen; Gruppen des Typs R⁵OC(O)-, in der R⁵ eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder gegebenenfalls arylsubstituierte C₁-C₄₀-Alkylgruppe ist; Gruppen des Typs -C(O)NR⁶R⁷, in der R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen; und gegebenenfalls substituierten aromatischen C₆-Acylgruppen; R³ und R⁴ sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sind und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, substituierten und unsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und Hydroxylgruppen; oder R³, R⁴ sind zusammengefasst = O oder = S.

[0017] In der einfachsten Ausführungsform ist das Molekül der Formel (II) Imidazol.

[0018] In einer Ausführungsform der Erfindung nach der DE 102 33 933 wird als Eduktmonomer ein 1,3-Diacyl-4-imidazolin-2-on oder ein 1,3-Diacyl-4-imidazol-2-thion eingesetzt. Man erhält so durch Polymerisation Poly(1,3-diacyl-4-imidazolin-2-(thi)on) (II), das wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel III



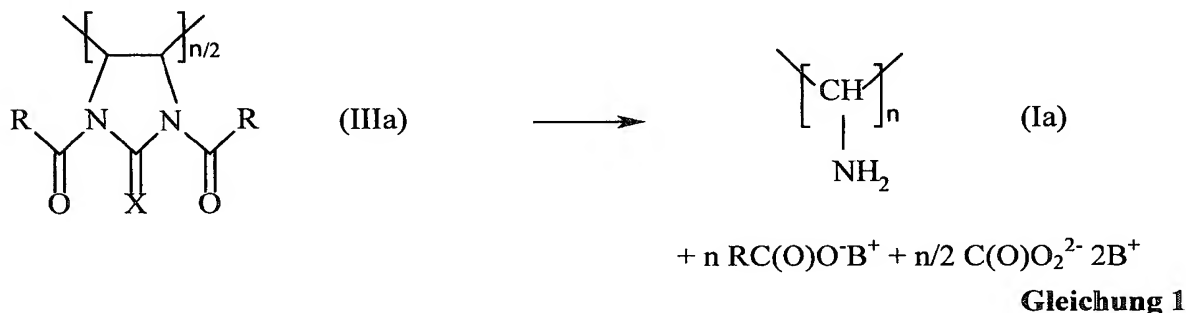
enthält.

[0019] In der Formel III bedeuten:

R ist Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte C₁-C₄₀-Alkylgruppe, eine lineare oder verzweigte C₁-C₄₀-Alkoxygruppe, oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte C₁-C₈-Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe;

X ist O oder S, vorzugsweise O.

[0020] Anschließend wird zur Darstellung von PMAm Poly(1,3-diacyl-4-imidazolin-2-(thi)on) unter Abspaltung der Acylgruppen und Öffnung des N-Heterocyclus zu PMAm verseift. Die Reaktion ist in der nachfolgenden Gleichung (1) wiedergegeben.



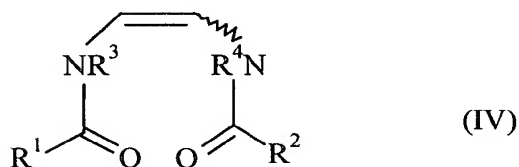
[0021] Poly(1,3-diacyl-4-imidazolin-2-(thi)on) wird dabei durch radikalische oder ionische, vorzugsweise radikalische Polymerisation aus 1,3-Diacyl-4-imidazolin-2-on bzw. -thion hergestellt. Die Polymerisation kann dabei in Substanz, in Lösung, Suspension, Emulsion oder Dispersion durchgeführt werden. Vorzugsweise wird sie in Substanz durchgeführt. Es werden die üblichen, dem Fachmann bekannten Radikalstarter eingesetzt.

[0022] Als Initiatoren kommen grundsätzlich alle die Verbindungen in Betracht, durch die eine radikalische Polymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erreicht werden kann. Beispiele hierfür sind Azoverbindungen, organische oder anorganische Peroxide, Salze der Peroxodischwefelsäure und Redox-Initiatorsysteme. In der Regel setzt man im erfindungsgemäßen Verfahren den Initiator in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomere ein. Die Menge an eingesetztem Initiator richtet sich dabei in bekannter Weise nach der Wirksamkeit, mit der die radikalische Polymerisation der Monomere ausgelöst wird. Bei der Polymerisation in einer Wasser-in-Öl-Emulsion wird man häufig geringe Initiatormengen einsetzen, insbesondere wenn man hydrophobe Initiatoren verwendet. Selbstverständlich kann die Polymerisation auch durch aktinische Strahlung, Mikrowellenstrahlung oder α -, β - oder γ -Strahlung ausgelöst werden. Der bevorzugte Initiator ist tert-Butylhydroperoxid.

[0023] Das PMAm nach der DE 102 33 933 kann dabei ausschließlich Einheiten der Formel (I) enthalten, also als Homopolymer vorliegen. Es können aber auch ein oder mehrere weitere, von (I) verschiedene Monomereinheiten eingebaut sein. Es liegen dann Copolymere vor, beispielsweise Bi- oder Terpolymere. Diese können in Form von Block- oder statistischen Polymeren vorliegen.

[0024] Die Hydrolyse der Polymere der Formel (III) kann entsprechend der Lehre der DE 102 33 933 in Lösung oder in Substanz durchgeführt werden, wobei dem Fachmann bekannte Bedingungen und Reagenzien eingesetzt werden. Vorzugsweise wird diese Hydrolyse mit starken Basen durchgeführt. Geeignet sind die Alkoholate der bekannten niederen und höheren Alkohole, beispielsweise Methanolate oder Ethanolate. Besonders geeignete Basen umfassen NaOH, KOH, LiOH, CaOH und Mischungen davon. Insbesondere ist als Base ein eutektisches Gemisch oder ein nahe dem Eutektikum liegendes Gemisch von NaOH und KOH geeignet.

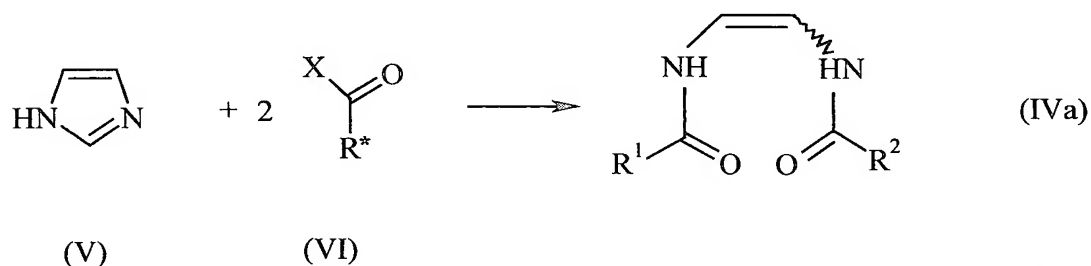
[0025] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung nach der DE 102 33 933 ist die Darstellung von PMAm durch Polymerisation von 1,2-Diaminoethen-Derivaten der nachfolgenden Formel IV, die aus Imidazol erhältlich sind.



[0026] In der Formel IV sind R¹ und R² unabhängig voneinander ein Rest der Formel R⁵, OR⁶ oder NR⁷R⁸, wobei R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, linearen und verzweigten C₁-C₄₀-Alkylgruppen, die gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der gegebenenfalls alkylsubstituierten C₆-Aromaten aufweisen, und C₆-Aromaten, die gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe bestehend aus C₁-C₄₀-Alkylgruppen aufweisen; R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, C₁-C₄₀-Alkylgruppen

und Aromaten.

[0027] Die substituierten 1,2-Diaminoethene der allgemeinen Formel IV sind erhältlich durch eine sogenannte Bamberger-Spaltung (E. Bamberger, Ann. 273, 267 (193)) von Imidazol. Die Reaktion ist in der nachfolgenden Gleichung (2) wiedergegeben, wobei X für Cl, Br oder I, vorzugsweise Cl oder Br, steht.



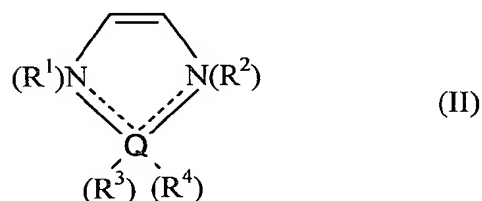
Gleichung 2

[0028] Die erhaltenen Verbindungen können in einer dem Fachmann bekannten Reaktion umgesetzt und N-alkyliert oder -aryliert werden, um zu den Verbindungen der Formel (IV) zu gelangen. Der Rest R^{*} in der Carbonylverbindung (VI) entspricht dabei den Resten R¹ und R² in der Formel (IV).

[0029] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, das Verfahren zur Herstellung von PMAm aus gegebenenfalls 1,3-disubstituiertem Poly(4-imidazolin-2-(thi)on) zu verbessern. Insbesondere sollen Methoden gefunden werden, die eine einfache und reproduzierbare Polymerisation der als Edukte gewählten Imidazolderivate zu den Zwischenprodukten ermöglichen. Diese Polymerisation soll hinsichtlich des Polymerisierungsgrades steuerbar sein und den Erhalt sowohl hoher als auch niedriger Polymerisationsgrade ermöglichen. Weiterhin soll die Herstellung von PMAm-Copolymeren ermöglicht werden.

[0030] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Hydrolyse von gegebenenfalls 1,3-disubstituiertem Poly(4-imidazolin-2-(thi)on) zu entwickeln.

[0031] Die erste Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polymethylenamin, in dem als Edukt eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird



in der bedeuten:

Q ist C oder Si;

die gestrichelte Linie ist eine Doppelbindung, die optionsweise vorhanden sein kann, R¹ und R² sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sein können, gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen; Formylgruppen, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten aliphatischen C₁-C₄₀-Acygruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten aromatischen C₅- und C₆-Acygruppen; Gruppen des Typs R⁵OC(O)-, in dem R⁵ eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder gegebenenfalls arylsubstituierte C₁-C₄₀-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls alkylsubstituierte C₅- oder C₆-Arylgruppe ist; Gruppen des Typs -C(O)NR⁶R⁷, in dem R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen, und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten aromatischen C₅- und C₆-Acygruppen; Gruppen des Typs -C(O)XR⁸, in dem X gleich O oder S und R⁸ ausgewählt ist aus Wasserstoff und der Gruppe der gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und unsubstituierten und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen; R³ und R⁴ sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sind, gleich oder verschieden und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, substituierten und unsubstituierten C₁-C₄₀-Alkyl- und Alkoxygruppen, unsubstituierten und alkylsubstituierten C₅- und C₆-Aryl- und Aryloxygruppen, und Hydroxylgruppen; oder R³, R⁴ sind zusammengefasst = O oder = S, und

das Edukt auf an sich bekannte Weise polymerisiert wird, unter Einsatz eines Radikalstarters mit einer Halbwertszeit von 5 bis 30 min bei der gewählten Reaktionstemperatur radikalisch polymerisiert und das so erhal-

tene Polymer gegebenenfalls hydrolysiert wird.

[0032] Beispiele für geeignete Radikalstarter umfassen Azo-Initiatoren wie 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50) und 2,2'-Azobis(2-(2-imidazolin-2-yl)propan)dihydrochlorid. Beispiele für anorganische Peroxide sind Wasserstoffperoxid und Percarbonate, Beispiele für organische Peroxide umfassen Alkylhydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, weiterhin Peroxycarbonsäureester wie tert.-Butylperoctoat und Diacylperoxide wie Dibenzoylperoxid. Geeignete Salze der Peroxodischwefelsäure sind insbesondere die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Beispiele für Redoxinitiatorsysteme umfassen Systeme, die eines der obengenannten organischen oder anorganischen Peroxide, insbesondere Wasserstoffperoxid, als Oxidationskomponente und wenigstens eine weitere Reduktionskomponente wie Ascorbinsäure, Hydroxylamin oder Addukte der schwefligen Säure an Aldehyde, z.B. das Bisulfitaddukt an Aceton oder Hydroxymethansulfinsäure-Natriumsalz als Reduktionsmittel enthalten. Dabei können sowohl die vorgenannten Peroxide als auch die Redoxinitiatorsysteme in Gegenwart redoxaktiver Übergangsmetalle wie Eisen, Vanadium oder Kupfer, vorzugsweise in Form wasserlöslicher Salze, eingesetzt werden.

[0033] Beispiele für weitere Initiatorsysteme umfassen Wasserstoffperoxid, tert.-Butylperoxid und salzartige Azoverbindungen, z. B. die vorgenannten Hydrochloride. Beispiele sind Bisazo(alkylnitrile) wie 2,2'-Azobis(valeronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril); Alkyl- und Cycloalkylpercarbonate wie Dicyclohexylperoxodicarbonat, Di-2-Ethylhexylperoxidcarbonat, tert.-Butylperoxoisopropylcarbonat; Diacylperoxide wie Acetylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid; Peroxyester, insbesondere tert.-Butylperoxycarbonsäureester wie tert.-Butylperpivalat, -per-2-ethylhexanoat, -perneodecanoat; Hydroperoxide wie Cumolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid und Peroxide wie Dicumolperoxid, Di-tert.-butylperoxid und Di-tert.-amylperoxid.

[0034] Bevorzugte Radikalstarter sind Bis-biphenylazomethan, N-(1-cyanocyclohexyl)pentamethylenketenimin, 4,4'-Azo-bis-(4-cyanopentanol), Phenyl-azo-2(2-methylbutyronitril) 2,2'-Dichloro-2,2'-azobispropan, Triazobenzol, 1-Propyl-azo-3'-propen, 2,2'-Azo-bis-isobutane, 2,2'-Azo-bis-2-methylbutan, alpha-Phenylethylazomethan, alpha-Cumyl-azo-isopropan oder 2,2'-Dicyclopropyl-2,2'-azopropan.

[0035] Der meist bevorzugte Radikalstarter ist 1,1'-Azobiscyclohexancarbonitril.

[0036] Niedrigere Molekulargewichte können mit schneller zerfallenden Initiatoren wie z.B. Benzoylperoxid oder Azodisobutyronitril oder auch bei höheren Initiatorkonzentrationen erhalten werden. Die Halbwertszeiten der Initiatoren sind dem Fachmann bekannt (Lit. Polymer Handbook, J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, John Wiley & Sons, II-1 bis 71, 1999).

[0037] Vorzugsweise sind R^1 und R^2 gleich. Dabei ist es bevorzugt, wenn R^1 und R^2 ausgewählt sind aus der Gruppe der gegebenenfalls arylsubstituierten C_1 - C_6 Acylgruppen.

[0038] Insbesondere sind R^1 und R^2 Benzoyl.

[0039] Vorzugsweise sind R^3 und R^4 Ethoxy oder Phenoxy.

[0040] Bevorzugt werden weiterhin Monomere eingesetzt, bei denen R^3 und R^4 zusammen = O sind und Q = C ist.

[0041] Vorzugsweise werden weiterhin symmetrische Monomere eingesetzt, bei denen R^1 und R^2 sowie R^3 und R^4 gleich sind bzw. R^3 und R^4 zusammengenommen einen Substituenten bedeuten. Dabei haben R^1 , R^2 , R^3 und R^4 vorzugsweise und insbesondere die Bedeutungen, die vorstehend als bevorzugt bzw. insbesondere bevorzugt definiert wurden.

[0042] Die zweite Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Hydrolyse des wie vorstehend aus II erhaltenen Polymers, dadurch gekennzeichnet, dass starke Alkali- oder Erdalkalimetall-Basen in Kombination mit H-Brücken brechenden Verbindungen oder Ionen, vorzugsweise Li^+ , Mg^{2+} , Harnstoff, substituierten Harnstoff oder Harnstoff-Derivaten, zur Hydrolyse eingesetzt werden.

[0043] Es wird PMAm der allgemeinen Formel (I) erhalten, und zwar ausgehend von Monomeren der allgemeinen Formel (II), in der R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und Q die vorstehend angegebene Bedeutung aufweisen.

[0044] Vorzugsweise wird die Polymerisation dabei in Substanz durchgeführt. Es können auch Lösungsmittel verwendet werden. Beispiele umfassen polare aprotische Lösungsmittel, beispielsweise Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc), Dimethylsulfoxid (DMSO), N-Methylpyrrolidon (NMP), cyclische Harnstoffe, aromatische Lösungsmittel wie Benzol, Toluol, Xylol, halogenierte organische Lösungsmittel, beispielsweise o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, cyclische Ether, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol und Oligoethylenglykol.

[0045] Der Initiator wird in Mengen von 0,01 bis 2 Mol.-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Mol.-%, Werden hohe Molekulargewichte gewünscht, wird die Konzentration des Radikalstarters niedrig gewählt, außerdem werden die Reaktionsbedingungen dann vorzugsweise so eingestellt, dass ein langsamer Zerfall des Radikalstarters eintritt.

[0046] Die Polymerisation wird durchgeführt bei Temperaturen von 20 bis 180 °C, vorzugsweise 110 bis 140°C. Die Drücke liegen vorzugsweise bei Atmosphärendruck.

- [0047] Dank des erfindungsgemäßen Einsatzes der vorstehend erwähnten Radikalstarter lassen sich Copolymere des PMAm mit anderen polymerisierbaren Einheiten darstellen.
- [0048] In Gegenwart von anderen Polymeren lassen sich Propfcopolymere erhalten.
- [0049] Die derart erhaltenen, gegebenenfalls 1,3-disubstituierten Poly(4-imidazol-2-(thi)one) werden anschließend durch Wasser in Anwesenheit einer starken Base hydrolysiert, wobei weiterhin ein H-Brücken brechendes Ion oder eine H-Brücken brechende Verbindung neben der Base eingesetzt werden. H-Brücken brechende Ionen und Verbindungen sind dem Fachmann bekannt. Es handelt sich dabei um Ionenverbindungen, die selbst starke H-Brücken ausbilden. Beispiele umfassen Li^+ -Ionen, Mg^{2+} -Ionen, Harnstoff, substituierten Harnstoff, beispielsweise Ethylenharnstoff und Harnstoffderivate.
- [0050] Vorzugsweise wird eine Li^+ -Ionen enthaltende Verbindung eingesetzt.
- [0051] Die Hydrolyse kann ein- oder zweistufig durchgeführt werden.
- [0052] Als starke Basen werden in einem einstufigen Prozeß vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen eingesetzt, insbesondere Alkoholate und Hydroxide von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , sowie Ammonium- oder Pyridiniumhydroxide. Die genannten Basen können alleine oder als Mischungen eingesetzt werden.
- [0053] In einem zweistufigen Prozess werden in einer ersten Stufe Alkalicarbonate wie z.B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 , Alkali- oder Erdalkalimetall-Hydroxide oder Ammonium- oder Pyridiniumhydroxide eingesetzt, insbesondere NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, RbOH , CsOH . Vorzugsweise werden Na_2CO_3 und K_2CO_3 eingesetzt. Die genannten Basen können alleine oder als Mischungen eingesetzt werden.
- [0054] In der zweiten Stufe werden als starke Basen vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen eingesetzt, insbesondere Hydroxide und Alkoholate von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ oder Ca^{2+} oder Ammonium- oder Pyridiniumhydroxide. Die genannten Basen können alleine oder als Mischungen eingesetzt werden.
- [0055] Die Hydrolyse des von II erhaltenen Zwischenproduktes wird vorzugsweise unter Zusatz von hochsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt, die dem Fachmann bekannt sind. Es ist mehr bevorzugt, hochsiedende Lösungsmittel einzusetzen, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Insbesondere bevorzugt sind hochsiedende Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Di- und Oligoethylenglykol, Di- und Oligopropylenglykol und weitere, dem Fachmann bekannte Alkylenglykole, Dialkylenglykole und Oligoalkylenglykole. Weiterhin können Glyzerin und dessen Derivate und weitere zwei- und mehrwertige Alkohole eingesetzt werden. Die Alkohole können teilverethert sein. Sämtliche genannten Alkohole können alleine oder in Kombination mit weiteren Alkoholen eingesetzt werden.
- [0056] Es ist insbesondere bevorzugt, bei der Hydrolyse eine H-Brücke brechende Verbindung/Ion in Kombination mit einem H-Brücken bildenden Lösungsmittel einzusetzen.
- [0057] Die H-Brücken brechende Verbindung/Ion wird bei der Hydrolyse in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, bezüglich der Gesamtmischung eingesetzt.
- [0058] Das Polymer wird in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Lösungsmittel, eingesetzt.
- [0059] Es ist vorteilhaft, die Hydrolyse des Polymers über zwei Stufen durchzuführen. In der ersten Stufe wird dabei Poly(1,3-dihydroimidazolin-2-on) bzw. Poly(1,3-dihydroimidazolin-2-thi)on hergestellt, das anschließend in der zweiten Stufe zu PMAm hydrolysiert wird. Das Zwischenprodukt kann isoliert werden, vorzugsweise wird dies nicht durchgeführt.
- [0060] Die Hydrolyse wird dann in der zweiten Stufe durch Verwendung einer stärkeren Base oder durch eine Erhöhung der Basenkonzentration erreicht. Während in der ersten Stufe eine Basenkonzentration von 5 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-% bezogen auf die Reaktionsmischung eingesetzt wird, wird in der zweiten Stufe dieser Konzentration auf Werte von 20 bis 40, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% bezogen auf die Reaktionsmischung erhöht.
- [0061] In einem zweistufigen Prozess werden in einer ersten Stufe Alkalicarbonate wie z.B. Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CsCO_3 oder Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen oder Ammonium- oder Pyridiniumhydroxide eingesetzt, insbesondere NaOH , KOH , CaOH , RbOH , CsOH . Vorzugsweise werden Na_2CO_3 und K_2CO_3 eingesetzt. Die genannten Basen können alleine oder als Mischungen eingesetzt werden.
- [0062] In der zweiten Stufe werden als starke Basen vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalimetall-Verbindungen eingesetzt, insbesondere NaOH , KOH , CaOH , RbOH , CsOH , LiOH . Die genannten Basen können alleine oder als Mischungen eingesetzt werden.
- [0063] Die Menge der H-Brücken brechenden Verbindung/Ion bleibt vorzugsweise konstant.
- [0064] Die Hydrolyse wird sowohl bei der ein- als auch der zweistufigen Durchführung vorzugsweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt, generell bei Werten von 100 bis 250 °C, vorzugsweise 130 bis 200 °C, insbesondere 140 bis 180 °C. Die Reaktion wird unter Atmosphärendruck bis 100 bar, bevorzugt bei 1 bar durchgeführt. Es ist auch möglich, die Reaktion unter dem sich bei einer bestimmten Reaktionstemperatur einstellenden Druck im Autoklaven durchzuführen. Dies wird insbesondere bei niedrigsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt werden.
- [0065] Nach vollständiger Hydrolyse wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, wobei das erhaltene PMAm in diesem löslich ist. Im Fall des Einsatzes von Lithiumchlorid wird das Polymer als Chlorhydrat erhalten.

ten.

[0066] Es ist auch möglich, die nach der basischen Hydrolyse erhaltene Lösung mit einer Säure, vorzugsweise konzentrierter HCl, anzusäuern. Das erhaltene Salz, vorzugsweise das Hydrochlorid, fällt aus und kann durch Abfiltrieren isoliert werden.

[0067] Das Hydrochlorid lässt sich durch dem Fachmann bekannte Methoden, beispielsweise Kontakt mit einem Ionenaustauscher, in das freie PMAm überführen.

[0068] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung des Hydrochlorids besteht in der Dialyse des Chlorhydrats.

[0069] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Beispielen erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

Synthese von Poly(1,3-Diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on)

[0070] In einem Kolben werden 1 g Monomer und 1,46 mg Initiator 1,1'-Azobis(cyclohexanecarbonitril) vorgelegt und 15 min mit Argon gespült. Die Mischung wird auf 130°C geheizt. Die Reaktion startet sehr schnell und ist relativ heftig. Das Polymer wird 1h lang auf 125-130°C gehalten. Es lässt sich nicht zerkleinern, darum wird es, um es aus dem Kolben zu entfernen, in Dimethylformamid gelöst und anschließend in Methanol gefällt. Es wird abfiltriert und getrocknet. Die Reaktion wurde auch mit einer kleinen Menge Lösungsmittel (DMF), in welchem der Initiator gelöst wurde, ausgeführt. In diesem Fall wurde der gelöste Initiator zu dem bei 130°C geschmolzenem Monomer gegeben.

IR (KBr, cm⁻¹) 3420, 3019, 2940, 1774, 1700, 1525, 1371, 1330, 1246, 1121, 1040, 980, 890, 749.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz, ppm) 6:3.7-4.6 (2H, b), 2.5-2.2 (6H,b)

¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz, ppm) 6:168.3 (C = O, s), 147 (C = O ring, s), 54-49 (CH, b), 20.6 (CH₃, s).

Nr. exp.	Initiator 1,1'-Azo-bis-1- (cyclohexane-carbonitril)		Tempe- ratur	Lösungs- mittel	Mn	Mw	Time
	(mg)	Verhältnis Monomer zu Initiator (mol/mol)	(°C)	(ml)	(g/mol)	(g/mol)	(h)
1	2.92	1/500	130	In Substanz	29800	94100	1
2	0.73	1/2000	130	In Substanz	104000	263000	1
3	1.46	1/1000	125	0.1 ml DMF	66000	172000	1
4	1.46	1/1000	125	0.7 ml DMF	13000	34500	1
5	1.46	1/1000	125	4ml DMF	3200	4000	10

Beispiel 6

Synthese vom 1,3-Bisformyl-1,3-dihydro-2-imidazol-2-on mit DMF als Lösungsmittel

[0071] 6 ml DMF werden, unter wasserfreien Konditionen, in einem 3 Hals- Kolben vorgelegt und auf 0°C gekühlt mit einem Eisbad. Zum DMF werden tropfenweise, unter Rühren, 3 ml POCl₃ gegeben. Das Eisbad wird entfernt und die Lösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Nach 10 min bei Raumtemperatur wird die Lösung wieder auf 0°C gekühlt und 1 g 1,3 Dihydro-2H-imidazol-2-on zugegeben. Das Eisbad wird nach 10 min entfernt und die Reaktionslösung wird für 25 min auf 90°C erhitzt. Man lässt das Ganze auf Raumtemperatur abkühlen und gießt es dann, unter Rühren, auf 30 g Eis. Der weiße Niederschlag wird sofort abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wird 12 h unter Vakuum getrocknet. ¹H-NMR und IR-Spektrum

sind mit der angegebenen Struktur im Einklang. Zur Reinigung wird das Produkt bei 150°C 1h lang unter Vakuum sublimiert. Anschließend ist das Monomer sauber. Der Schmelzpunkt liegt bei 119-120°C. Die Ausbeute der Reaktion beträgt 48%, nach der Sublimation um die 38%.

IR (cm⁻¹, KBr): 3604, 3205, 3196, 2980, 1770, 1743, 1599, 1235, 760.

¹H-NMR (DMSO-d⁶, 250 MHz, ppm): 7.2 (CH), 9.05 (CHO)

¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 300 MHz, ppm): 157 (CHO,d), 150 (CO,s), 109,5 (CH,s)

Beispiel 7 Synthese von 1,3-Bisformyl-1,3-dihydro-2-imidazol-2-on mit 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel

[0072] In einem 250 ml 3-Halskolben werden, unter wasserfreien Konditionen, 27 ml trockenes DMF vorgelegt. Der Kolben wird mit einem Eisbad auf etwa 0°C gekühlt und 27 ml POCl₃ werden innerhalb von 15 min tropfenweise, unter rühren, zugegeben. Danach werden 24 ml 1,2-Dichlorethan zugesetzt. Das Eisbad wird entfernt und der Lösung erlaubt Raumtemperatur zu erreichen. Nach 10 min bei RT wird die Reaktionsmischung wieder auf 0°C gekühlt. Es werden 9 g 1,3-Dihydro-2H-imidazol-2-on zugegeben. Nach 10 min wird das Eisbad entfernt und die Mischung für 25 min auf 80°C erhitzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt und unter rühren auf 270 g Eis gegossen. Der weiße Niederschlag wird sofort abfiltriert und mehrmals mit Ethanol gewaschen. Das Produkt wird 12 h unter Vakuum getrocknet und ist rein. ¹H-NMR und IR-Spektrum passen zu der angegebenen Struktur. Eine Reinigung kann durch Sublimation unter Vakuum für 1 h bei 150°C erfolgen. Das Produkt ist sauber und hat einen Schmelzpunkt von 119-120°C.

[0073] Die Ausbeute bei der Reaktion beträgt 55%, nach der Sublimation etwa 43%.

[0074] Das Monomer ist löslich in Chloroform, Tetrahydrofuran oder Dimethylsulfoxid(DMSO).

IR (cm⁻¹, KBr): 3604, 3205, 3196, 2980, 1770, 1743, 1599, 1235, 760.

¹H-NMR (DMSO-d⁶, 250 MHz; ppm): 7.2 (CH), 9.05 (CHO)

¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 300 MHz, ppm): 157 (CHO,d), 150 (CO,s), 109,5 (CH,s)

Beispiel 8 Polymerisation von 1,4-Bisformyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on

[0075] 1g 1,4-Bisformyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on wird in einem 3-Hals-Kolben vorgelegt, 20 min mit Argon gespült und dann auf 135°C geheizt. Der Initiator 1,1-Azobis(cyclohexanecarbonitril) (1,45 mg) wird in 0,1 ml trockenem DMF gelöst und zum Monomer gegeben. Die Reaktion erfolgt schnell und das Polymer erstarrt glasartig. Es wird in DMSO gelöst, in Methanol gefällt, filtriert und unter Vakuum getrocknet.

IR (cm⁻¹, KBr): 3421, 3140, 2920, 1782 (CHO-Gruppen), 1709 (CO vom Ring), 1414, 1376, 1217, 1107, 950, 749, 676.

¹H-NMR DMSO-d₆, 250 MHz, ppm): 9,0 (CH = O von den seitlichen Gruppen,b) und 5,1-4,29 (CH vom Ring, b)

Mn (GPC, gemessen in DMF) 44600 g/mol, Mw = 72800 g/mol

Beispiel 9 Hydrolyse von Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazol) zu Polymethylenamin mit NaOH

[0076] Ein Reaktor wird mit 2,5 g Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on), 0,6 g Lithiumchlorid, 7 ml Ethylenglykol, 4 ml Wasser und 6 g Natriumhydroxid befüllt. Die Reaktionsmischung wird für 8 h auf Rückfluß erhitzt, unter Verwendung eines Heizpilzes. Die Heizstärke wird so eingestellt, daß ein starker Rückfluß erfolgt. Die Temperatur der Mischung beträgt etwa 150-155°C. Der Rückflußkühler muß sehr effektiv sein, um das Wasser im Reaktor zu behalten. Die Mischung wird abgekühlt und mit 20 ml Wasser verdünnt. Das erhaltene Polymer ist wasserlöslich und kann durch Zugabe von HCl als Chlorhydrat gefällt werden.

¹H-NMR (Chlorhydrat des Polyamin):

(250 MHz₂, D₂O, ppm): 2,85 (s, 1H, CH) bei pH = 1,5.

Beispiel 10 Hydrolyse in zwei Schritten

1. Schritt; Synthese von Poly(1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on)

Ein Reaktor wird mit 2,5 g Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on), 4,25 g K₂CO₃, 38 ml Ethanol und 13 ml Wasser befüllt. Die Mischung wird 4 Stunden bei Rückfluß unter Inertatmosphäre gekocht.

Das erhaltene Poly(1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on) wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und Ethanol gewaschen und getrocknet. Das Polymer ist in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Dimethylacetamid oder Dimethylsulfoxid nicht löslich. Es ist nur bei hohen Temperaturen in konzentrierter Salzsäure oder in konzentrierter Schwefelsäure löslich.

IR (cm⁻¹, KBr) 3413, 2922, 1700, 1460, 1250, 722

2. Schritt: Synthese von Polymethylenamin

Ein Reaktor wird mit 1,25 g Poly(1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on), 0,6 g Lithiumchlorid, 7 ml Ethylenglykol, 4 ml

Wasser und 6 g Natriumhydroxid befüllt. Die Reaktionsmischung wird 8 h unter inerter Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Die Heizung wird so eingestellt, daß ein starker Rückfluß entsteht. Die Temperatur der Reaktionsmischung liegt bei etwa 150-155°C. Die Mischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 20 ml Wasser verdünnt. Das erhaltene Polymer ist wasserlöslich und kann als Chlorhydrat erhalten werden.

Beispiel 11 Hydrolyse von Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazo1-2-on) zu Polymethylenamin mit KOH

[0077] Ein Reaktor wird befüllt mit 1 g Poly(1,3-diacetyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-on), 0,6 g Lithiumchlorid, 7 ml Ethylenglykol, 4 ml Wasser und 6 g Kaliumhydroxid. Die Mischung wird für 7 h auf Rückfluß erhitzt. Die Heizstärke wird so eingestellt, dass ein starker Rückfluß erfolgt. Die Temperatur der Reaktionsmischung beträgt etwa 150°C. Eine nach 7 h gezogene Probe zeigt, dass die Reaktion noch nicht beendet ist. Das Polymer ist nicht in Wasser löslich und im IR- Spektrum sieht man noch die typischen Carbonyl-Gruppen. Im 2. Schritt wird die Konzentration der Base durch Zugabe weiterer 2 g Kaliumhydroxid erhöht. Die Reaktionsmischung wird weitere 4 h gekocht und danach abgekühlt und mit 20 ml Wasser verdünnt. Das erhaltene Polymer ist wasserlöslich und kann als Chlorhydrat gefällt werden.

[0078] Eigenschaften des Hydrochlorids

IR(KBr,cm⁻¹): 3415(NH), 2932(NH₃⁺), 2500(NH₃⁺), 2000(NH₃⁺), 1615(NH₃⁺), 1515, 1384, 1150, 870

¹H-NMR(D₂O, 250MHZ, ppm): 4,0(pH = 2,9(CH,b))

¹³C-NMR(D₂O, 500 MHZ, 1,4 Dioxan als Standard, ppm): 55,9(CH,d)

Beispiel 12 Reinigung von Polymethylenamin

[0079] Die erhaltene Lösung wird mit HCl-Lösung neutralisiert. Dann wird zusätzlich konzentrierte HCl 37% zugegeben, bis man eine 6N HCl-Lösung erhält. Die Lösung wird auf -10°C gekühlt und es werden 100 ml Aceton zugegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet wird. Dieser Niederschlag wird zusammen mit 1 g NaOH und 100 ml Ethanol in einen Kolben gegeben und 10 h gerührt. Die ethanolische Lösung wird abdekantiert und auf ein Volumen von 50 ml eingengt. Dazu werden 50 ml 37%ige HCl gegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit Aceton gewaschen und getrocknet wird.

Beispiel 13 Dialyse des Polymere

[0080] Eine Lösung von Polymethylenaminchlorhydrat in Wasser wird in eine Celluloseacetat-Membran mit einem Molekulargewichtsausschluß von Mn = 1000 gefüllt. Die Dialyse wird über 2-3 Tage ausgeführt, unter inerter Atmosphäre. In der Dialyse wird das 4-5 fache Volumen von deionisiertem Wasser, bezogen auf die Polymerlösung, benutzt und dieses wird zweimal täglich gewechselt. Nach der Dialyse wird die erhaltene Lösung mit konzentrierter Salzsäure behandelt, wobei man einen Niederschlag von Polymethylenaminhydrochlorid erhält. Das Produkt wird abfiltriert, mit 2-Propanol und Aceton gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

IR(KBr,cm⁻¹): 3415(NH), 2932(NH₃⁺), 2500(NH₃⁺), 2000(NH₃⁺), 1615(NH₃⁺), 1515, 1384, 1150, 870

¹H-NMR(D₂O, 250MHZ, ppm): 4,0 (pH = 2,9(CH,b))

¹³C-NMR(D₂O, 500 MHZ, 1,4 Dioxan als Standard, ppm): 55,9(CH,d)

C₁H₄N₁Cl₁ (65,5) Berechnet (%): C 18,6, H 4,6, N 21,7

Gefunden (%): C 21,68, H 8,33, N 20,84

[0081] 1 g Polymethylenaminhydrochlorid wird in 25 ml Wasser gelöst und auf eine Säule, gepackt mit Amberlite IRA 400 (Cl) von Aldrich, welches eine mehrfach höhere Austauschrate als der äquivalente theoretische Wert hat, gegeben. Die resultierende Polymethylenamin-Lösung wird gefriergetrocknet und das Polymer unter Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet.

IR (KBr, cm⁻¹): 3372(NH), 2924(CH), 1600(NH), 1550, 1485, 1383, 933, 667.

¹H-NMR (D₂O, ppm),(pH = 10,2): 2,7 (CH,m,b).

¹³C-NMR (D₂O, 500MHZ, 1,4-Dioxan als Standard, ppm), (pH = 10,2): 51,3 (CH,m,b)

Beispiel 14 Polymethylenamin aus Polymethylenaminhydrochlorid

[0082] 1g Polymethylenaminhydrochlorid wird in 25 ml Wasser gelöst und auf eine Säule, gepackt mit Amberlite IRA 400 (Cl) von Aldrich, welches eine mehrfach höhere Austauschrate als der äquivalente theoretische Wert hat, gegeben. Die resultierende Polymethylenamin-Lösung wird gefriergetrocknet und das Polymer unter Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet.

IR (KBr, cm⁻¹): 3372(NH), 2924(CH), 1600(NH), 1550, 1485, 1383, 933, 667.

¹H-NMR (D₂O, ppm),(pH = 10,2): 2,7 (CH,m,b).

¹³C-NMR (D₂O, 500MHZ, 1,4-Dioxan als Standard, ppm), (pH = 10,2): 51,3 (CH,m,b)

Beispiel 15

Titration von Polymethylenaminhydrochlorid

[0083] Die Titration wird mit einer NaOH-Lösung 0,109 N, mit der pH-Meter Methode ausgeführt.

[0084] Die NaOH Konzentration wurde mit einer HCl-Standard-Lösung 0,098 N bestimmt. 10 ml NaOH wurden mit 10,9 ml HCl titriert.

[0085] Für 50 mg Polymethylenaminhydrochlorid wurden 5,2 ml NaOH-Lösung 0,109 N (23,25 mg) bei der Titration gebraucht. Die theoretisch benötigte Menge an NaOH wären 30,7 mg. Der Anteil des praktischen am theoretischen Wert beträgt 77%. Es liegt also eine Ladungsdichte von 77% vor.

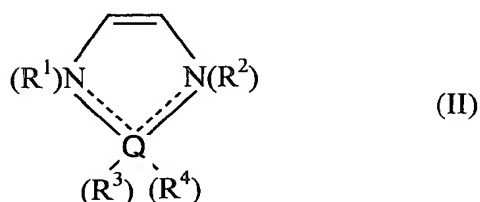
Beispiel 16

Hydrolyse von Poly(1,3-Diacetyl-1,3-dihydro-imidazol-2-on) unter Druck

[0086] In einen Inkonell-Reaktor mit magnetgekuppelter Rührung werden 30 g Natronlauge, 5 g Lithiumchlorid, 10 g Poly(1,3-diacetyl-1,3dihydro-2-imidazol-on) und 35 g destilliertes Wasser eingewogen. Der Reaktor wird dicht verschlossen und 8 Stunden bei 165°C gerührt. Die ausgetragene, abgekühlte Reaktionslösung wird mit Schwefelsäure (50 %-ig) neutralisiert und mittels Dialyse entsalzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymethylenamin, in dem als Edukt eine Verbindung der allgemeinen Formel (II) eingesetzt wird



in der bedeuten:

Q ist C oder Si; die gestrichelte Linie ist eine Doppelbindung, die optionsweise vorhanden sein kann, R¹ und R² sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sein können, gleich oder verschieden und ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen; Formylgruppen, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten aliphatischen C₁-C₄₀-Acylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten aromatischen C₅- und C₆-Acylgruppen; Gruppen des Typs R⁵OC(O)-, in dem R⁵ eine gesättigte oder ungesättigte, lineare oder verzweigte, unsubstituierte oder gegebenenfalls arylsubstituierte C₁-C₄₀-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls alkylsubstituierte C₅- oder C₆-Arylgruppe ist; Gruppen des Typs -C(O)NR⁶R⁷, in dem R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen, und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen und gegebenenfalls alkylsubstituierten aromatischen C₅- und C₆-Acylgruppen; Gruppen des Typs -C(O)XR⁸, in dem X gleich O oder S und R⁸ ausgewählt ist aus Wasserstoff und der Gruppe der gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, unsubstituierten und gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₄₀-Alkylgruppen und unsubstituierten und gegebenenfalls alkylsubstituierten C₅- und C₆-Arylgruppen; R³ und R⁴ sind Substituenten, die optionsweise vorhanden sind, gleich oder verschieden und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, gesättigten und ungesättigten, linearen und verzweigten, substituierten und unsubstituierten C₁-C₄₀-Alkyl- und Alkoxygruppen, unsubstituierten und alkylsubstituierten C₅- und C₆-Aryl- und Aryloxygruppen und Hydroxylgruppen; oder

R³, R⁴ sind zusammengekommen = O oder = S, und das Edukt auf an sich bekannte Weise polymerisiert wird, unter Einsatz eines Radikalstarters mit einer Halbwertszeit von 5 bis 30 min bei der gewählten Reaktionstemperatur radikalisch polymerisiert und das so erhaltene Polymer gegebenenfalls hydrolysiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² gleich sind, vorzugsweise R¹ und R² ausgewählt sind aus der Gruppe der gegebenenfalls arylsubstituierten C₁-C₆ Acylgruppen, insbesondere R¹ und R² Benzoyl sind

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^4 ausgewählt sind aus der Gruppe Ethoxy und Phenoxy, oder R^3 und R^4 zusammen = O sind und Q = C ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomere symmetrisch sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Radikalstarter ausgewählt ist aus Azoinitiatoren, vorzugsweise 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (V50) und 2,2'-Azobis(2-(2-imidazolin-2-yl)propan)dihydrochlorid, anorganischen Peroxiden, Wasserstoffperoxid, Percarbonaten und organischen Peroxiden, vorzugsweise tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxoat und Dibenzoylperoxid, Salzen der Peroxodischwefelsäure, Redoxinitiatorsystemen, tert.-Butylperoxid, salzartigen Azoverbindungen, vorzugsweise 2,2'-Azobis(valeronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2-4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(isobutyronitril), Dicyclohexylperoxodicarbonat, Di-2-Ethylhexylperoxidcarbonat, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, Acetylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxycarbonsäureestern, vorzugsweise tert.-Butylperpivalat, -per-2-ethylhexanoat, -perneodecanoat; Cumolhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Dicumolperoxid, Di-tert.-butylperoxid und Di-tert.-amylperoxid, insbesondere aus der Gruppe Bis-biphenylazomethan, N-(1-cyanocyclohexyl)pentamethylenketenimin, 4,4"-Azo-bis-(4-cyanopentanol), Phenyl-azo-2(2-methylbutyronitril) 2,2'-Dichloro-2,2'-azobispropan, Triazobenzal, 1-Propyl-azo-3'-propen, 2,2'-Azo-bis-isobutane, 2,2'-Azo-bis-2-methylbutan, alpha-Phenylethyl-azomethan, alpha-Cumyl-azo-isopropan und 2,2'-Dicyclopropyl-2,2'-azopropan, meist bevorzugt der Radikalstarter 1,1'-Azobiscyclohexancarbonitril ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Radikalstarter in Mengen von 0,01 bis 2 Mol-%, vorzugsweise 0,5 bis 1 Mol-%, bezogen auf das Monomer, zugegeben wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Substanz durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung durchgeführt wird, vorzugsweise in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, aromatischen Lösungsmitteln, halogenierten organischen Lösungsmitteln, cyclischen Ethern, Alkoholen, insbesondere Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Benzol, Toluol, Xylol, o-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Tetrahydrofuran, Ethylenglykol oder Oligoethylenglykol.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei Temperaturen von 20 bis 180 °C, vorzugsweise 110 bis 140 °C durchgeführt wird.
10. Verfahren zur Hydrolyse von Poly(1,3-diacyl-4-imidazolidin-2-(thi)on), dadurch gekennzeichnet, dass starke Alkali- oder Erdalkalimetall-Basen in Kombination mit H-Brücken brechenden Verbindungen oder Ionen, vorzugsweise Li^+ , Mg^{2+} , Harnstoff, substituiertem Harnstoff oder Harnstoff-Derivaten, zur Hydrolyse eingesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse in Anwesenheit einer starken Base in Kombination mit einer H-Brücken brechenden Verbindung und/oder einem H-Brücken brechenden Ion durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die starken Basen ausgewählt sind aus Hydroxiden und Alkoholaten von Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , und Ca^{2+} und Ammonium- und Pyridiniumhydroxiden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse unter Zusatz von hochsiedenden, H-Brücken bildenden Lösungsmitteln durchgeführt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ausgewählt ist aus hochsiedenden Alkoholen, vorzugsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Oligoethylenglykolen, Dipropylenglykol, Oligopropylenglykolen, Glycerin und Glycerin-Derivaten.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die H-Brücken brechende Verbindung und/oder das H-Brücken brechende Ion in Mengen von 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2

bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, eingesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse des Polymers in zwei Stufen durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Stufe der Hydrolyse die Basenkonzentration erhöht wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Stufe eine Basenkonzentration von 5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-% bezogen auf die Reaktionsmischung und in der zweiten Stufe eine Konzentration von 20 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Mol % bezogen auf die Reaktionsmischung eingesetzt wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 100 bis 250 °C, mehr bevorzugt 130 bis 200 °C, insbesondere 140 bis 180 °C, durchgeführt wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse bei Drücken von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bar durchgeführt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse in einem Druckgefäß unter dem sich bei der gegebenen Temperatur einstellenden Druck, vorzugsweise unter Verwendung eines niedrigsiedenden Lösungsmittels, durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen